

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-12465
(P2000-12465A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/02		C 0 1 B 33/02	D 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/24		C 2 3 C 16/24	5 F 0 4 5
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	X 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-174268

(22) 出願日 平成10年6月22日 (1998.6.22)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 高寺 勉

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 福山 恵一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100086737

弁理士 岡田 和秀

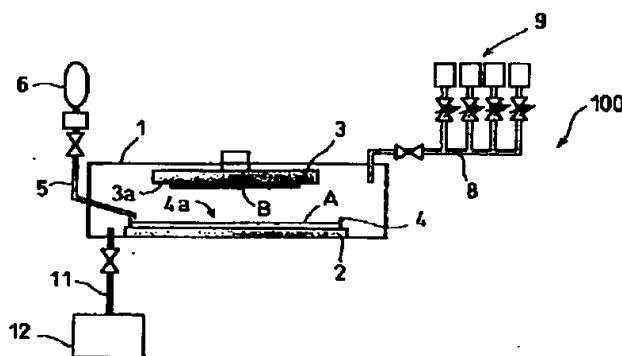
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン膜の形成方法及び太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特性の優れたシリコン膜および太陽電池を、安価に製造する。

【解決手段】 ガラス基板Bの膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するガス吹き出し口4aに対して、ガラス基板Bをその膜形成面を対向させて配置したうえで、高次シランを主成分とするガスをガス吹き出し口aから膜形成面に向けて吹き付けてシリコン膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン膜被形成体の膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するガス吹き出し口に対して、シリコン膜被形成体をその膜形成面を対向させて配置する工程と、

高次シランを主成分とするガスを前記ガス吹き出し口から前記膜形成面に向けて吹き付け、吹き付けたガスを前記膜形成面上で分解させてシリコン膜を形成する工程と、

を含むことを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1記載のシリコン膜の形成方法であって、

前記ガスは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは Si_nH_{2n} (n は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの気化物であることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 第1のシリコン膜被形成体の膜形成面に、高次シランを主成分とする液体原料を塗布したうえで、この第1のシリコン膜被形成体に、第2のシリコン膜被形成体を互いの膜形成面を対向させて配置する工程と、

前記液体原料の分解反応により第1のシリコン膜被形成体にシリコン膜を形成する一方、この分解反応により生じる液体原料の気化物を第2のシリコン膜被形成体の膜形成面上で分解させてシリコン膜を形成する工程と、を含むことを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項4】 請求項3記載のシリコン膜の形成方法であって、

前記液体原料は、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは Si_nH_{2n} (n は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの液状体であることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1ないし4いずれか記載のシリコン膜の形成方法であって、

製膜雰囲気中に、前記高次シランに所望の導電型を与える添加物を添加することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項6】 太陽電池を構成する各半導体層のうち、少なくとも一層は、請求項1ないし5のいずれかのシリコン膜の形成方法により形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてLSI、薄膜トランジスタ、太陽電池、および感光体として用いられるシリコン膜の形成方法、および太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、多結晶シリコン膜やアモルファスシリコン膜の形成方法としては、 SiH_4 または Si_2H_6 のようなシランガスをを用いた熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマCVD法、光CVD法等が

利用されている。すなわち、これらの堆積法は、原料ガスとしてのシランガスが分解するような熱エネルギーや電気エネルギー、光エネルギーによりシランガスを分解させてシリコン膜被形成体上にシリコンの堆積膜を形成する方法であり、一般には多結晶シリコン膜では熱CVD法、アモルファスシリコン膜ではプラズマCVD法が広く用いられて、事業化されている。

【0003】しかしながら、これらの方法には次のような不都合があった。すなわち、プラズマCVD法においては、プラズマの制御が難しく、荷電粒子の衝突による膜質の劣化、デバイスにおける界面状態の劣化等のアモルファスシリコン膜の物性上の問題点が生じるうえに、高周波発生装置等の複雑で高価な装置が必要となっていた。

【0004】光CVD法では、光源からの光を透過窓を通して導入するために、光分解によって生じたシリコンの一部が透過窓の内側に付着して照射光を吸収し、これによって反応ガスへの照射光強度が著しく低下していた。

20 【0005】熱CVD法では、アモルファスシリコン膜を製膜する場合、原料ガスにモノシラン (SiH_4) を用いると、基板温度を600~650℃の高温にする必要があり、膜中の構造欠陥を補償する結合水素量が極めて少なく、膜の特性が良好なものにならなかった。

【0006】これらの不都合を解消可能な第1の方法として、高次シランガスをを用いた熱CVD法があり、この方法としては、従来から、高次シランガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法 (例えば、特公平4-62073号公報)、環状シランガスを熱分解する方法 (例えば、特公平5-469号公報)、分岐シランガスをを用いる方法 (例えば、特開昭60-26665号公報)、トリシラン以上の高次のシランガスを480℃以下で熱CVDを行う方法 (例えば、特公平5-56852号) 等が提案されている。

【0007】また、このような課題を解決可能な第2の方法として、従来から、気相反応ではなくシリコン膜となる液体化合物をシリコン膜被形成体上に塗布して熱分解させることによって、シリコン膜を形成する方法が提案 (例えば、特開平7-267621号、特開平9-237927号) されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記第1の方法 (高次シランを用いた熱CVD法) には、原料ガスをチャンバー外から吹き出しノズルを経由して導入するために、特に、大面積基板において、膜厚の揃った均質なシリコン膜が得られないという課題があった。

【0009】また、第2の方法 (塗布した液体化合物の熱分解によりシリコン膜を形成する方法) には、シリコン膜を形成するまでの工程においてかなりの量の液体化合物の蒸発が起こるために、シリコン膜原料の利用効率

が悪く、その分、製造コストを悪化させる原因になるという課題があった。さらには、液体化合物を溶媒に溶解した状態で塗布する場合には、溶媒中に含まれるドーピング剤以外の不純物によってシリコン膜が汚染されるという課題があった。

【0010】したがって、本発明においては、これらの課題を解決して、特性の優れたシリコン膜および太陽電池を、安価に製造することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のような手段によって、上述した課題の解決を達成している。

【0012】請求項1では、シリコン膜被形成体の膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するガス吹き出し口に対して、シリコン膜被形成体をその膜形成面を対向させて配置する工程と、高次シランを主成分とするガスを前記ガス吹き出し口から前記膜形成面に向けて吹き付け、吹き付けたガスを前記膜形成面上で分解させてシリコン膜を形成する工程とを含むことにより特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、膜形成面に対してガスが満遍なく均一に吹き付けられた状態で分解することになり、形成されるシリコン膜の膜厚が膜形成面積の大小に関係なく均一化する。

【0013】請求項2では、請求項1に係るシリコン膜の形成方法であって、前記ガスは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは Si_nH_{2n} (n は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの気化物であることに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、ガス中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなる。

【0014】請求項3では、第1のシリコン膜被形成体の膜形成面に高次シランを主成分とする液体原料を塗布したうえで、この第1のシリコン膜被形成体に、第2のシリコン膜被形成体を互いの膜形成面を対向させて配置する工程と、前記液体原料の分解反応により第1のシリコン膜被形成体にシリコン膜を形成する一方、この分解反応により生じる液体原料の気化物を第2のシリコン膜被形成体の膜形成面で分解させてシリコン膜を形成する工程とを含むことにより特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、塗布した液体原料の分解、およびそれに伴って発生する液体原料の気化物の分解により、第1、第2のシリコン膜被形成体に同時にシリコン膜を形成することができるようになる。

【0015】請求項4では、請求項3記載のシリコン膜の形成方法であって、前記液体原料は、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは Si_nH_{2n} (n は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの液状体であることに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、液体原料中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくな

る。

【0016】請求項5では、請求項1ないし4のいずれか記載のシリコン膜の形成方法であって、前記液体原料の気化雰囲気、前記高次シランに所望の導電型を与える添加物を添加することに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、作成されるシリコン膜に所望の導電型を付与することができるようになる。

【0017】請求項6では、太陽電池を構成する各半導体層のうち、少なくとも一層は、請求項1ないし5のいずれかのシリコン膜の形成方法により形成することに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、太陽電池の製造時に上述した請求項1～5の作用を発揮させることができるようになる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0019】本発明における液体原料の主成分となる高次シランは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは Si_nH_{2n} (n は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表されるものであって、これら高次シランを液体状にして液体原料に含有させている。このような高次シランの例を挙げると、トリシラン $[\text{Si}_3\text{H}_8]$ 、テトラシラン $[\text{Si}_4\text{H}_{10}]$ 、ペンタシラン $[\text{Si}_5\text{H}_{12}]$ 、ヘキサシラン $[\text{Si}_6\text{H}_{14}]$ 、ヘプタシラン $[\text{Si}_7\text{H}_{16}]$ 、シクロトリシラン $[\text{Si}_3\text{H}_6]$ 、シクロテトラシラン $[\text{Si}_4\text{H}_8]$ 、シクロペンタシラン $[\text{Si}_5\text{H}_{10}]$ 、シクロヘキサシラン $[\text{Si}_6\text{H}_{12}]$ 、シクロヘプタシラン $[\text{Si}_7\text{H}_{14}]$ 等あるいはこれらの異性体がある。また、本発明でいう高次シランは、上記化合物自体の他、その各種混合物も含んでいる。

【0020】また、シリコン膜被形成体としての基板や、原料導入容器の材料としては、シリコン等の半導体材料、ガラス、金属、セラミックス、耐熱性高分子等の材料が挙げられる。

【0021】本発明のシリコン膜の形成方法は以下の通りである。

【0022】第1の方法

第1の方法では、次に示す工程を含んでいる。

【0023】第1の工程では、まず、開口面積(気化物の吹き付け面積に相当する)を基板表面の面積と同等もしくはそれ以上にした開口(ガス吹き出し口となる)を有する容器を準備し、この容器を製膜室内に載置する。そして、シリコン膜被形成体である基板を製膜室に搬入し、さらに、基板を、その膜形成面が容器の開口に対向するように配置する。

【0024】第2の工程では、基板を熱CVDを実施するのに適した温度(例えば 350°C)に加熱するとともに、液体原料を高次シランの沸点以上まで昇温させる。すると、液体原料の昇温処理により、液体原料から高次シラン成分が気化し、その気化物が容器開口から吹き出

して、基板に吹き付けられる。このとき、基板は熱CVDを実施するのに適した温度（例えば350℃）に加熱されている。そのため、気化物を原料にした熱CVD法によるシリコンの堆積が生じて、基板の膜形成面にシリコン膜が形成される。

【0025】この方法は、開口面積を基板表面の面積と同等もしくはそれ以上にした容器の開口に対して、基板を、その膜形成面が対向するように配置しているので、気化物が基板の膜形成面の略垂線方向に沿って基板に満遍なく吹き付けられるので、シリコン膜の膜厚が均一化する。

【0026】第2の方法

第1の方法で述べたように、液体原料をその沸点以上に昇温することにより高次シラン成分を気化させた後、熱CVD法により基板上にシリコン膜を形成することが可能であるが、液体原料を基板に塗布したのち昇温過程を経させることによって、塗布した液体原料中の高次シランを分解反応させてシリコン膜を形成することも可能である。

【0027】そこで、第2の方法では、次のような工程を含むことで、一度に複数の基板にシリコン膜を形成している。

【0028】第1の工程では、同等の大きさを有する第1の基板、第2の基板からなる一对の基板のうちの一方の基板（第1の基板）の膜形成面に上述した第1の方法と同様の液体原料を塗布したうえで、これら基板を、その膜形成面を対向配置させた状態で、製膜室に収納する。

【0029】第2の工程では、塗布した液体原料が熱分解する温度以上に第1の基板を加熱させるとともに、熱CVDを実施するのに適した温度（例えば350℃）まで第2の基板を加熱する。これにより、塗布した液体原料中の高次シランを分解させて、分解させた高次シランによって第1の基板にシリコン膜を形成する。

【0030】一方、高次シランの分解時に、気化する高次シランは対向配置された第2の基板に吹き付けられる。第2の基板は熱CVDを実施するのに適した温度（例えば350℃）に加熱されているので、第2の基板では、吹き付けられた気化物を原料にした熱CVD法によるシリコンの堆積が生じてシリコン膜が形成される。

【0031】この方法では、第1、第2の基板に一度にシリコン膜を形成することができ、スループットが高くなるうえ、液体原料の利用効率も上昇する。また、気化物を利用した熱CVDによりシリコン膜が形成される第2の基板側では、その膜形成面全面が第1の基板により覆われた状態で、気化物の吹き付けが行われる。これにより、気化物の吹き付けが均等になる結果、熱CVDによって形成されるシリコン膜の膜厚が均一化する、という第1の方法と同様の効果を発揮できる。

【0032】なお、第1の基板（液体原料塗布基板）に

形成されるシリコン膜の膜形状（膜厚等）と、第2の基板に形成されるシリコン膜の膜形状（膜厚等）とを均一化するためには、液体原料の塗布量、基板の離間距離、昇温温度、昇温時間、雰囲気ガスの圧力等のパラメータを適宜制御すればよいが、このような制御は、製膜室の容積や形状等に関連したものである。そのため、製膜室毎に、予め各種実験を実施して、所望の膜厚になる上記パラメータを設定しておけばよい。

【0033】また、液体原料を塗布する方法としては、スピコート法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、カーテンコート法等があるが、特に限定されない。

【0034】以上説明した第1、第2の方法において、液体原料として、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは Si_nH_{2n} （ n は $3 \leq n \leq 7$ の整数）で表される高次シランの液状体そのもの（異性体や異なる高次シランの混合物を含む）を用いれば、液体原料中に不純物が含有されることがなくなり、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなる。

【0035】以上説明した第1、第2の方法で作製するシリコン膜に導電性を付与する場合には次のようにすればよい。すなわち、p型の導電性を付与する場合には、ホウ素[B]、アルミニウム[Al]、ガリウム[Ga]、インジウム[In]、タリウム[Tl]といった周期律表第3族元素を含む化合物を製膜雰囲気中に添加すればよい。また、n型の導電性を付与する場合には、リン[P]、砒素[As]、アンチモン[Sb]、ビスマス[Bi]といった周期律表第5族原子を含む化合物を製膜雰囲気中に添加すればよい。

【0036】これら化合物の具体例をいえば、次の通りである。すなわち、周期律表第3族の原子を含有する物質としては、ジボラン $[\text{B}_2\text{H}_6]$ 、テトラボラン $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ 、ペンタボラン $[\text{B}_5\text{H}_9]$ 、ヘキサボラン $[\text{B}_6\text{H}_{10}]$ 、デカボラン $[\text{B}_{10}\text{H}_{14}]$ 、トリメチルホウ素 $[\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルホウ素 $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルホウ素 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 等が挙げられる。また、周期律表第5族の原子を含有する物質としては、ホスフィン $[\text{PH}_3]$ 、ジホスフィン $[\text{P}_2\text{H}_4]$ 、トリメチルホスフィン $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルホスフィン $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルホスフィン $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 、アルシン $[\text{AsH}_3]$ 、トリメチルアルシン $[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルアルシン $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルアルシン $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 、スチビン $[\text{SbH}_3]$ 、トリメチルスチビン $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルスチビン $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルスチビン $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 等が挙げられる。

【0037】なお、半導体原料に対するドーパント源となる化合物の添加量は、形成すべき半導体薄膜に必要な不純物濃度にもよるが、一般的には液体原料中の全シリ

コン原子数に対する不純物原子数が0.1~10%程度となる量が好ましい。

【0038】次に、本発明のシリコン膜の形成方法を用いた太陽電池の製造方法の一例について、説明する。

【0039】その製法の概略は次の通りである。すなわち、上記した第1ないし第2の方法で形成した周期律表第3族原子を含んだシリコン膜をp層とし、同様の方法で形成した周期律表第5族原子を含んだシリコン膜をn層とし、不純物を含有しない高次シランから上記方法と同様に形成したシリコン膜をi層として、電極のつ

いた基板（基板が導電性の場合は電極不要）上に積層し、その上に電極を作製する。

【0040】その製法の詳細は次の通りである。すなわち、ガラス基板上にアモルファスシリコン太陽電池を作製するには、まず、ガラス基板に SnO_2 等の透明導電膜を形成する。そして、ボロン等の周期律表第3族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを主成分とする液体原料を透明電極膜上に塗布する。さらに、ガラス基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した液体原料を分解反応させ、これにより、透明電極膜上に、p型a-Si層（周期律表第3族に属する原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0041】次に、不純物が添加されていない高次シランを主成分とする液体原料を用意し、この液体原料をp型a-Si層上に塗布する。さらに、ガラス基板に対して加熱処理等の処理を施すことで、塗布した液体原料を分解反応させてp型a-Si層上にi型a-Si層を形成する。

【0042】さらに、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを主成分とする液体原料を用意し、この液体原料をi型a-Si層上に塗布する。そして、ガラス基板に対して加熱処理等を施すことで塗布した液体原料を分解反応させ、これによりi型a-Si層上に、n型a-Si層（周期律表第5族に属する原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0043】次に、銀（Ag）等の裏面電極をn型a-Si層上に形成することで、アモルファスシリコン太陽電池が完成する。

【0044】結晶系太陽電池を作製する場合には、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを主成分とする液体原料を用意し、この液体原料をp型結晶Si基板表面上に塗布する。そして、p型結晶Si基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した液体原料を分解反応させ、これにより、p型結晶Si基板上にn型poly-Si層（周期律表第5族原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0045】次に、n型poly-Si層上にTi/Pd/Ag電極を形成する一方、p型結晶Si基板の裏面にAl電極

を形成することで、結晶系太陽電池が完成する。

【0046】実施例

次に、本発明の実施例を説明する。なお、以下、説明する各実施例では、液体原料として、テトラシラン約25wt.％、ペンタシラン約40wt.％、ヘキサシラン約20wt.％、ヘプタシラン約15wt.％をそれぞれ含有する混合物からなる液体原料Aを使用し、この液体原料Aを用いてガラス基板にシリコン膜を形成した。

【0047】〔実施例1〕本実施例では、実験装置として図1に示す装置100を使用した。この装置100は製膜室1を有している。製膜室1内の底部と天井部とは、それぞれ下部ヒータ2と上部ヒータ3とを設けている。これらヒータ2、3は面状をしており、互いに対向配置されている。下部ヒータ2上には、液体原料Aを溜める容器4が載置されている。容器4は上端が開放された深さの浅い広口形状をしており、例えば石英から構成されている。容器4の上部開口4aの開口面積は、ガラス基板Bの膜形成面の面積と同等、もしくはそれ以上の大きさに設定されている。実施例1では、上部開口4aによってガス吹き出し口が構成されている。

【0048】上部ヒータ3の底面には、載置面3aが形成されており、この載置面3aにガラス基板Bが面着されるようになっている。したがって、上部ヒータ3に面着されるガラス基板Bはその下方に配置された容器4の上部開口4aの開口面に対して平行な方向に沿って装着され、これによってガラス基板Bは容器4に対して対向配置されて、容器4の上部開口4aによって覆われるようになっている。

【0049】製膜室1には、液体原料供給ライン5が導入されている。液体原料供給ライン5は、その外端が液体原料供給源6に連結する一方、その内端が容器4の上部開口4aを臨んでおり、液体原料供給源6に貯蔵されている液体原料Aは、この液体原料供給ライン5を介して容器4に注入されるようになっている。

【0050】製膜室1には、雰囲気ガス供給ライン8が導入されており、この雰囲気ガス導入ライン8によって、雰囲気ガス供給源9から製膜室1に雰囲気ガス（ここではヘリウムガス）が供給されるようになっている。

【0051】製膜室1には、排気ライン11が連通しており、製膜室1はこの減圧排気ライン11を介した減圧排気装置12の操作により、減圧排気がなされるようになっている。

【0052】以下、この装置100を用いて、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成する工程を説明する。まず、上部ヒータ3にガラス基板B（ここでは、大型基板の例である20cm×20cmの大きさのガラス基板）を面着したうえで、製膜室1を密封し、この状態で製膜室1を減圧排気装置12により 1.0^{-7} torrまで減圧排気する。減圧排気した後、製膜室1内に雰囲気ガス供給源9から雰囲気ガスを、製膜室1内の内圧が10kPa

aとなるまで導入する。次に、製膜室1内の容器4に液体原料供給源6から液体原料Aを供給する。液体原料Aは、容器4をほぼ満たすまで供給する。

【0053】この状態で、上部ヒータ3を稼働させてガラス基板Bを、熱CVDに適した温度である350℃まで加熱したのち、その温度を維持する。ガラス基板Bの加熱と同時、もしくは加熱後に、下部ヒータ2を稼働させて、容器4内の液体原料Aを、その沸点以上の温度である200℃まで昇温して、その液温を維持する。すると、液温原料Aが気化して、その気化物が、上部開口4aを介して、容器4の上方に配置されたガラス基板Bに吹き付けられる。このとき、ガラス基板Bは、上部ヒータ3によって熱CVD法でアモルファスシリコンを堆積させるのに適した温度(350℃)に温度維持されているので、吹き付けられる気化物は、熱CVDによりガラス基板Bの表面にアモルファスシリコン膜として堆積する。アモルファスシリコン膜の膜厚は、例えば、堆積時間を調整することで制御できる。ここでは、アモルファスシリコン膜の膜厚が平均1.22μmとなるまで堆積時間を設定した。

【0054】このようにしてガラス基板Bに形成したアモルファスシリコン膜(平均膜厚1.22μm)の面内における膜厚変化を測定したところ、最大膜厚1.32μm、最小膜厚1.14μmであって、標準偏差が0.06となった膜厚の揃ったアモルファスシリコン膜であることが確認できた。

【0055】[比較例]実施例1の比較例として、次のような製造方法を実施した。すなわち、この比較例では、実験装置として、図2に示す装置200を使用した。この装置200は、製膜室1と、ガラス基板Bを取り付ける上部ヒータ3と、液体原料供給ライン5と、液体原料供給源6と、雰囲気ガス導入ライン8と、雰囲気ガス供給源9と、排気ライン11と、減圧排気装置12とを有している点は、実施例1で用いた装置100と同様であるが、次の点で相違している。すなわち、この装置200は、原料気化部13と、気化物噴出部14とを備えている。原料気化部13は、製膜室1の外部に設けられており、液体原料供給源6から供給される液体原料Aを加熱することで気化させて、その気化物を気化部噴出部14に供給している。気化物噴出部14は、製膜室1内に設けられており、上部ヒータ3と対向して配置されている。気化物噴出部14は、気化物を上部ヒータ3側に向けて噴出する噴出口14aを備えている。噴出口14aは、複数設けられている。

【0056】以下、この装置200を用いて、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成する工程を説明する。まず、上部ヒータ3にガラス基板B(ここでは、実施例1と同様の20cm×20cmの大きさのガラス基板)を面着したうえで、製膜室1を密封し、この状態で製膜室1を減圧排気装置12により10⁻⁷torrまで減圧

排気する。減圧排気した後、製膜室1内に雰囲気ガス供給源9から雰囲気ガスを、製膜室1内の内圧が10kPaとなるまで導入する。

【0057】この状態で、上部ヒータ3を稼働させてガラス基板Bを、熱CVDに適した温度である350℃まで加熱したのち、その温度を維持する。ガラス基板Bの加熱と同時、もしくは加熱後に、原料気化部13に液体原料供給源6から液体原料Aを供給して、ここで気化させ、その気化物を気化物噴出部14が有する噴出口14aを介して、気化物噴出部14の上方に配置されたガラス基板Bに吹き付ける。このとき、ガラス基板Bは、上部ヒータ3によって熱CVD法によるアモルファスシリコンの堆積に適した温度(350℃)に温度維持されているので、吹き付けられる気化物は、熱CVDによりガラス基板Bの表面にアモルファスシリコン膜として堆積する。アモルファスシリコン膜の膜厚は、例えば、堆積時間を調整することで制御できる。ここでは、シリコン膜の膜厚が平均1.30μmとなるまで堆積時間を設定した。

【0058】このようにしてガラス基板Bに形成したアモルファスシリコン膜(平均膜厚1.30μm)の面内における膜厚変化を測定したところ、最大膜厚1.47μm、最小膜厚1.16μmであって、標準偏差が0.10となった。

【0059】この比較例により明らかなように、実施例1では、膜厚の標準偏差が0.06となっており、標準偏差が0.10である比較例に比べて膜厚が揃っていることが確認できた。これは、次のような理由によっていられると思われる。すなわち、実施例1では、上部開口4aという、吹き付け面積(開口面積)がガラス基板Bの膜形成面の面積と同等かもしくはそれ以上の大きさを有する容器4の上部開口4aからガラス基板Bに向けて気化物を吹き付けているため、気化物がガラス基板に均一に満遍なく堆積する。これに対して、比較例では、複数の噴出口14aからガラス基板Bに向けて気化物を吹き付けているので、ガラス基板Bに対しては、吹き付けが若干不均一となる結果、アモルファスシリコン膜の膜厚が揃わなくなってしまうと思われる。

【0060】[実施例2]本実施例では、実験装置として図3に示す装置300を使用した。この装置300は、互いに並列配置された製膜室20と塗布室21とを有している。製膜室20と塗布室21とは、ゲートバルブ22により開閉自在に仕切られている。製膜室20内の底部と天井部とは、それぞれ下部ヒータ23と上部ヒータ24とが設けられている。これらヒータ23、24は面状をしており、互に対向配置されている。上部ヒータ24には、下部ヒータ23との間の離間間隔を調整する駆動装置24bが取り付けられている。

【0061】これらヒータ23、24の対向面には、それぞれ載置面23a、24aが形成されており、この載

置面23a, 24aにそれぞれガラス基板B1, B2が面着されるようになっている。したがって、ヒータ23, 24それぞれに面着されるガラス基板B1, B2は互いに平行な方向に沿って対向配置されるようになっている。

【0062】塗布室21には、塗布装置（スピンコータ等）25が収納配置されている。また、塗布室21には液体原料供給ライン26が導入されている。液体原料供給ライン26は、その外端が液体原料供給源27に連結する一方、その内端が塗布装置25の基板載置面25aを上方から臨んでおり、液体原料供給源6に貯蔵されている液体原料Aは、この液体原料供給ライン5を介して塗布装置25の基板載置面25a上に滴下されるようになっている。

【0063】製膜室20には、雰囲気ガス導入ライン28が導入されており、この雰囲気ガス導入ライン28によって、雰囲気ガス供給源29から製膜室20に雰囲気ガス（ここではヘリウムガス）が供給されるようになっている。

【0064】製膜室20と塗布室21には、それぞれ排気ライン30A, 30Bが連通しており、製膜室20と塗布室21はこの減圧排気ライン30A, 30Bを介した減圧排気装置31の操作により、減圧排気が行なわれるようになっている。

【0065】以下、この装置300を用いて、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成する工程を説明する。まず、塗布装置25の基板載置面25aに第1のガラス基板B1（ここでは、大型基板の例である20cm×20cmの大きさのガラス基板）を載置するとともに、上部ヒータ24の載置面24aに第2のガラス基板B2（第1のガラス基板B1と同等の大きさを有している）を面着したうえで、製膜室20と塗布室21とを密封し（ゲートバルブ22は開放しておく）、この状態で製膜室20と塗布室21とを減圧排気装置31により10⁻⁷torrまで減圧排気する。減圧排気した後、製膜室20と塗布室21とに、雰囲気ガス供給源29から雰囲気ガスを室内圧が10kPaとなるまで導入する。次に、基板載置面25a上の第1のガラス基板B1に対して液体原料供給ライン26から液体原料Aを滴下し、これを塗布装置25により第1のガラス基板B1全面に均一に塗布する。

【0066】この状態で、上部ヒータ24を稼働させて第2のガラス基板B2を、熱CVD法によるアモルファスシリコンの堆積に適した温度である350℃まで加熱したのち、その温度を維持する。そして、第1のガラス基板B1（液体原料A塗布済）を塗布装置25から取り外して製膜室20まで搬送して、下部ヒータ23の載置面23a上に載置し、ゲートバルブ22を閉鎖する。このとき、下部ヒータ23に第1のガラス基板B1を装着できるように、駆動装置24bによって上部ヒータ24

を待機位置まで上昇させる。そして、下部ヒータ23に第1のガラス基板B1を装着した後は、再び、駆動装置24bにより、上部ヒータ24を通常の製膜位置である両ガラス基板B1, B2の対向位置まで下降させる。

【0067】第1のガラス基板B1を製膜室20に搬入してゲートバルブ22を閉鎖したのち、下部ヒータ2を稼働させて、第1のガラス基板B1を、毎分200℃の昇温速度で350℃となるまで加熱しその基板温度を維持する。すると、第1のガラス基板B1に塗布した液体原料（高次シラン）が分解し、分解した高次シランによって第1のガラス基板B1にアモルファスシリコン膜が形成される。一方、高次シランの分解時に、気化する高次シランは対向配置された第2のガラス基板B2に吹き付けられる。第2のガラス基板B2は熱CVDでアモルファスシリコン膜を形成するのに適した温度（例えば350℃）に加熱されているので、第2のガラス基板B2では、吹き付けられた気化物を原料にした熱CVD法によるアモルファスシリコンの堆積が生じてアモルファスシリコン膜が形成される。

【0068】アモルファスシリコン膜の膜厚は、例えば、堆積時間を調整することで制御できる。ここでは、第1のガラス基板B1側のアモルファスシリコン膜の膜厚が平均0.30μmとなるまで堆積時間を設定した。

【0069】このようにして第1、第2のガラス基板B1, B2に形成したアモルファスシリコン膜の膜厚を測定したところ、第1のガラス基板B1側のアモルファスシリコン膜の平均膜厚が0.30μmであるに対して、第2のガラス基板B2側のアモルファスシリコン膜の平均膜厚が0.32μmであり、両アモルファスシリコン膜がほぼ等しい膜厚であることを確認できた。

【0070】この実施例では、第1、第2のガラス基板B1, B2に一度にアモルファスシリコン膜を形成することができ、スループットが高くなるうえ、液体原料の利用効率も上昇している。また、気化物を利用した熱CVDによりアモルファスシリコン膜を形成している第2のガラス基板B2側では、その膜形成面全面が第1のガラス基板B1により覆われた状態で、気化物の吹き付けが行われる。これにより、気化物の吹き付けが均等になる結果、熱CVDによって形成されるアモルファスシリコン膜の膜厚も均一化している。

【0071】[実施例3] この実施例では、実験装置として、図1に示す装置100を使用して、実施例1と同様の方法により、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成した。実施例1と異なるのは、雰囲気ガス供給源9にホスフィン（ドーピング試薬となる）と水素との混合ガスを貯蔵しておき、この混合ガスを、雰囲気ガス導入ライン8を介して、製膜室1に導入し、この混合ガスの雰囲気中にて製膜を行ったことである。

【0072】このような製造方法により、ガラス基板B上に、n型にドーパされた平均膜厚1.20μmのアモ

10

20

30

40

50

ルファスシリコン膜が形成されたのを確認した。

【0073】[実施例4]この実施例では、実験装置として、図1に示す装置100を使用して、実施例1と同様の方法により、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成した。実施例1と異なるのは、雰囲気ガス供給源9にジボラン（ドーピング試薬となる）と水素との混合ガスを貯蔵しておき、この混合ガスを、雰囲気ガス導入ライン8を介して、製膜室1に導入し、この混合ガスの雰囲気中にて製膜を行ったことである。

【0074】このような製造方法により、ガラス基板B上に、p型にドーパされた平均膜厚1.25 μ mのアモルファスシリコン膜が形成されたのを確認した。

【0075】[実施例5]この実施例では、実験装置として、図3に示す装置300を使用して、実施例2と同様の方法により、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成した。実施例3と異なるのは、雰囲気ガス供給源29にジボラン（ドーピング試薬となる）と水素との混合ガスを貯蔵しておき、この混合ガスを、雰囲気ガス導入ライン28を介して、製膜室20および塗布室21に導入し、この混合ガスの雰囲気中にて製膜を行ったことである。

【0076】このような製造方法により、第1、第2のガラス基板B1、B2上に、平均膜厚がそれぞれ0.30 μ m（第1のガラス基板B1側）、0.32 μ m（第2のガラス基板B2側）となったp型にドーパされたアモルファスシリコン膜がそれぞれ形成されたのを確認した。

【0077】[実施例6]この実施例では、実験装置として、図1に示す装置100を使用して、実施例1、3、4と同様の方法を順次実施することにより、図4に示す太陽電池を作製した。ここでは、シリコン膜被形成体として、予め、透明電極膜（SnO₂）40を形成したガラス基板B3を用いた。

【0078】まず、ガラス基板B3に対して実施例4と同様の方法を実施することにより、透明電極膜40上に、p型にドーパされた膜厚20nmのp型アモルファスシリコン膜（P型a-Si層）41を形成する。次に、ガラス基板B3に対して実施例1と同様の方法を実施することにより、p型アモルファスシリコン膜41上に、膜厚410nmのi型アモルファスシリコン膜（i型a-Si層）42を形成する。次に、ガラス基板B3に対して実施例3と同様の方法を実施することにより、i型アモルファスシリコン膜42上に、膜厚20nmのn型アモルファスシリコン膜（n型a-Si層）43を形成する。そして、n型アモルファスシリコン膜43を形成したのち、ガラス基板B3を、装置100から取り出し、抵抗加熱真空蒸着装置（図示省略）で、n型アモルファスシリコン膜43上に銀からなる裏面電極44を形成することでアモルファスシリコン太陽電池が完成する。

【0079】この太陽電池の特性を調べた結果、変換効率は6.5%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池と比べても遜色のない特性が得られることが確認できた。

【0080】なお、上記した実施例6では、太陽電池において、本発明を実施したものであったが、本発明が実施できるのは太陽電池だけではなく、他の光電変換装置においても同様に実施でき、さらには、LSI、薄膜トランジスタ等の電子デバイスにおいても同様に実施できるのはいうまでもない。

【0081】また、上述した各実施例では、シリコン膜として、アモルファスシリコン膜を形成する方法を例にして本発明を説明したが、本発明は、この他、多結晶シリコン膜等、他の構造のシリコン膜の形成方法においても同様に実施することができるのはいうまでもない。

【0082】また、上述した実施例1において、ガス吹き出し口の一例として、上端が開放された深さの浅い広口形状の容器4の上部開口4aをガス吹き出し口としたが、ガス吹き出し口はこのようなものに限定されるものではなく、シリコン膜被形成体の膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するものであればどのようなものであってもよいのはいうまでもない。

【0083】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、次のような効果を奏する。

【0084】請求項1では、膜形成面に対して気化物が満遍なく均一に吹き付けることが可能となった。そのため、形成するシリコン膜の膜厚は、形成する膜面積の大小に関係なく均一化し、これによって、大型のシリコン膜被形成体における良品化率が向上して、その分、低コスト化が図れた。

【0085】請求項2では、液体原料中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなり、その分、シリコン膜の電気特性が向上した。

【0086】請求項3では、塗布した液体原料の分解およびそれに伴う液体原料の気化により、第1、第2のシリコン膜被形成体に同時にシリコン膜を形成することができるようになった。これにより、製造時のスループットが高くなるうえ、液体原料の利用効率も向上して、低コスト化が図れた。

【0087】請求項4では、液体原料中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなり、その分、シリコン膜の電気特性が向上した。

【0088】請求項5では、作成されるシリコン膜に所望の導電型を付与することができるようになり、導電型が付与されたシリコン膜を必要とする各種電子部品（太陽電池）にも本発明を実施することが可能となる。

【0089】請求項6では、太陽電池の製造時に上述し

15

た請求項1～5の作用、効果を発揮させることができるようになって、太陽電池の電気特性の向上と、低コスト化が図れるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1等を使用される装置の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の比較例に使用される装置の構造を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例2等を使用される装置の構造を示す断面図である。

【図4】本発明を実施する太陽電池の構造を示す断面図である。

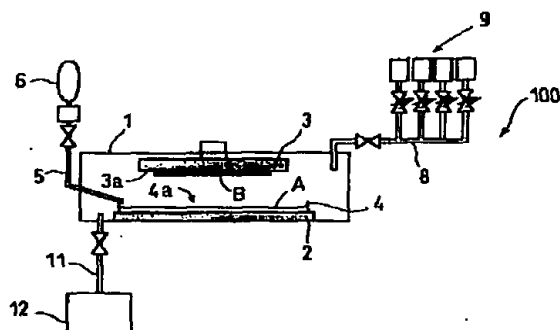
【符号の説明】

1 製膜室 2 下部ヒータ

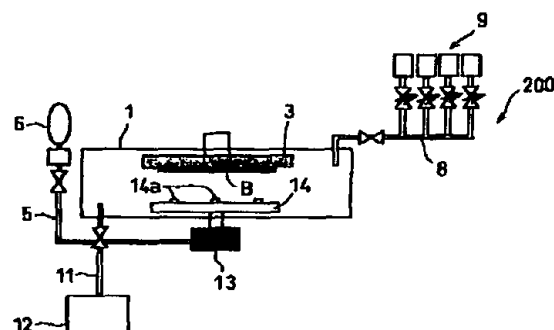
16

3	上部ヒータ	4	容器
4a	上部開口	20	製膜室
21	塗布室	23	下部
ヒータ		25	塗布
24	上部ヒータ		
装置			
40	透明電極膜		
41	p型アモルファスシリコン膜		
42	i型アモルファスシリコン膜		
10 43	n型アモルファスシリコン膜		
A	液体原料	B	ガラス
基板			
B1	第1のガラス基板	B2	第2
	のガラス基板		

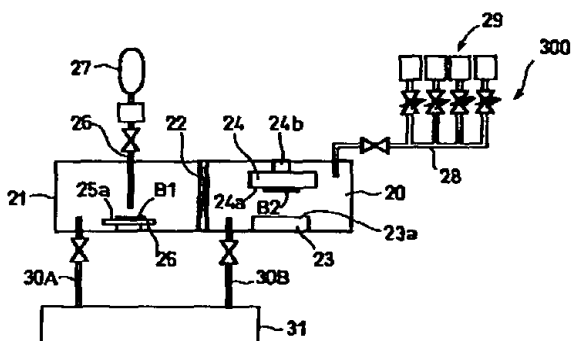
【図1】



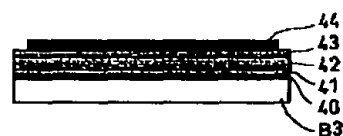
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 清水 正文

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤア株式会社内

F ターム(参考) 4G072 AA01 AA02 BB09 BB13 FF01
FF02 FF04 FF07 GG03 HH03
JJ25 JJ44 LL11 LL13 MM01
NN21 RR01 UU02
4K030 AA05 BA29 BA30 BA55 BA56
BB05 CA01 CA05 CA06 CA07
CA17 HA15 KA23 KA25 LA16
5F045 AA06 AB03 AB04 AC01 AC19
AD07 AE23 AF03 AF07 AF10
BB02 BB08 BB14 CA13 DA52
DP05 DP11 EB20 EF05 EK07
5F051 AA03 AA05 CA06 CA07 CA20
CA24 DA04 GA03